

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-169726

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

B01J 35/02
B01J 21/04
B01J 21/06
B01J 23/02
B01J 23/06
B01J 23/12
B01J 23/14
B01J 23/38
B01J 23/70
B01J 27/04
B01J 27/053
B01J 27/14
C04B 41/86

(21)Application number : 10-240010

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1998

(72)Inventor : KUGA TATSUHIKO
KOBAYASHI HIDENORI
SAEKI YOSHIMITSU

(30)Priority

Priority number : 09231951 Priority date : 28.08.1997 Priority country : JP

(54) FUNCTIONAL MATERIAL HAVING PHOTOCATALYTIC FUNCTION AND COMPOSITE
FUNCTIONAL MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the photocatalytic activity by depositing a noble metal on photocatalytic active points or near the points.

SOLUTION: A metal promoting photocatalytic activity in a solution of a salt of the metal is added to and mixed with a suspension solution of a photocatalytic particle and on the completion of the mixing or simultaneously with the mixing, ultraviolet rays are radiated to the mixed solution to generate electrons in the photoactive points of the photocatalyst particle and the added metal or its compound is reduced and precipitated on the photoactive points or near the points by the electrons.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 6 9 7 2 6

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 6 月 2 9 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 35/02			B01J 35/02	J
21/04			21/04	M
21/06			21/06	M
23/02			23/02	M
23/06			23/06	M

審査請求 未請求 請求項の数 1 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 1 0 - 2 4 0 0 1 0	(71) 出願人	0 0 0 0 1 0 0 8 7 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 1 0 年 (1 9 9 8) 8 月 2 6 日	(72) 発明者	久我 辰彦 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平 9 - 2 3 1 9 5 1	(72) 発明者	小林 秀紀 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内
(32) 優先日	平 9 (1 9 9 7) 8 月 2 8 日	(72) 発明者	佐伯 義光 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小山 有 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 光触媒作用を有する機能材及び複合機能材とそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒活性点またはその近傍に貴金属等を担持せしめて光触媒活性の向上を図る。

【解決手段】 光触媒粒子の懸濁溶液中に光触媒活性を助長する金属を金属塩溶液の形態で添加して混合し、この混合が終了した後に、若しくは混合と同時に、混合溶液に紫外線を照射することで、光触媒粒子の光活性点上に電子を生じさせ、この電子によって光活性点若しくはその近傍に添加した金属またはその化合物を還元析出せしめる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光触媒の表面に光触媒活性を助長する金属または金属化合物が担持された光触媒作用を有する機能材であって、前記金属または金属化合物は光触媒活性点またはその近傍に担持されていることを特徴とする光触媒作用を有する機能材。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の光触媒作用を有する機能材において、前記光触媒の表面に担持される光触媒活性を助長する金属または金属化合物が光触媒表面を被覆する表面被覆率は 5 % 以下であることを特徴とする光触媒作用を有する機能材。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の光触媒作用を有する機能材において、前記光触媒は、 TiO_2 、 SrTiO_3 、 ZnO 、 SiC 、 GaP 、 CdS 、 CdSe 、 MoS_2 のうちの少なくとも 1 種であり、前記光触媒活性を助長する金属または金属化合物は、 Cu 、 Ag 、 Ni 、 Zn 、 Co 、 Fe 、 Pt 、 Pd またはこれらの化合物のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする光触媒作用を有する機能材。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の光触媒作用を有する機能材であって、更に水酸基を化学吸着する性質を持つ化合物を添加することにより、水酸基を光触媒及び添加物表面に化学吸着させて、その保持した水酸基にて親水性を長期にわたり発揮することを特徴とする光触媒作用を有する機能材。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の光触媒作用を有する機能材であって、前記添加成分が前記光触媒が有する湿潤熱と同等以上の湿潤熱を有する化合物であることを特徴とする光触媒作用を有する機能材。

【請求項 6】 請求項 4 に記載の光触媒作用を有する機能材であって、前記添加成分が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 ThO_2 、 ZnO から選ばれた少なくとも 1 つの金属化合物であることを特徴とする光触媒作用を有する機能材。

【請求項 7】 光触媒粒子の懸濁溶液中に光触媒活性を助長する金属を金属塩溶液の形態で添加して混合し、この混合が終了した後に、混合溶液に紫外線を照射することで、光触媒粒子の光活性点上に電子を生じさせ、この電子によって光活性点若しくはその近傍に添加した金属またはその化合物を還元析出せしめるようにしたことを特徴とする光触媒作用を有する機能材の製造方法。

【請求項 8】 光触媒粒子の懸濁溶液中に光触媒活性を助長する金属を金属塩溶液の形態で添加して混合しつつ紫外線を照射することで、光触媒粒子の光活性点上に電子を生じさせ、この電子によって光活性点若しくはその近傍に添加した金属またはその化合物を還元析出せしめるようにしたことを特徴とする光触媒作用を有する機能材の製造方法。

【請求項 9】 請求項 7 または請求項 8 に記載の光触媒作用を有する機能材の製造方法において、前記混合溶液

に対する紫外線の照射エネルギー（照射時間×光源強度）を、 0.3 J/cm^2 以上 60 J/cm^2 以下とすることを特徴とする光触媒作用を有する機能材の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 乃至請求項 6 に記載の機能材を、基材表面に設けたことを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材。

【請求項 11】 請求項 10 に記載の光触媒作用を有する複合機能材において、前記機能材がバインダを介して基材表面に設けられていることを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材。

【請求項 12】 請求項 11 に記載の光触媒作用を有する複合機能材において、前記機能材がバインダ中に混合分散されていることを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材。

【請求項 13】 請求項 11 に記載の光触媒作用を有する複合機能材において、前記バインダは無機化合物または有機化合物であることを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材。

【請求項 14】 請求項 10 乃至請求項 13 に記載の光触媒作用を有する複合機能材において、前記基材が陶磁器製品であることを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材。

【請求項 15】 請求項 10 乃至請求項 13 に記載の光触媒作用を有する複合機能材において、前記基材がガラスであることを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材。

【請求項 16】 請求項 7 乃至または請求項 8 に記載した機能材の製造方法によって機能材を製造し、この機能材を基材の表面に塗布した後、 500°C 以上 900°C 以下で加熱することを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材の製造方法。

【請求項 17】 請求項 7 乃至または請求項 8 に記載した機能材の製造方法によって機能材を製造し、また、基材の表面にバインダを塗布し、このバインダの上に前記機能材を塗布した後、 500°C 以上 900°C 以下で加熱することを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材の製造方法。

【請求項 18】 請求項 7 乃至または請求項 8 に記載した機能材の製造方法によって機能材を製造し、この機能材をバインダ中に分散した後、基材の表面に塗布し、更にその後、 70°C 以上 150°C 以下で加熱することを特徴とする光触媒作用を有する複合機能材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光触媒作用を有する機能材とその製造方法、またこの機能材を表面に形成した複合機能材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 TiO_2 などの光触媒に紫外線を照射すると、電子と正孔を生じ、これらが関与する反応が起こる

ことが従来から知られている。更に、最近では光触媒粒子に遷移金属や貴金属の微粒子を担持させることで光触媒活性が向上することが分かっている。

【0003】そして、貴金属の微粒子等を光触媒粒子に担持させる方法として、以下の公報に開示される方法が知られている。即ち、特開平8-243390号公報には、水熱合成法で調製したチタニアに、貴金属を焼成によって担持させる方法が開示されている。また、特開平8-283022号公報には、Pt等の金属を含むTi原料を加熱溶融せしめ、蒸発した原料を酸素と反応させることで、アナターゼ型TiO₂及びルチル型TiO₂の微粒子表面にPt等の金属超微粒子が突出した複合微粒子を製造することが開示されている。また、特開平8-283023号公報にはPt等の金属を含むTi原料を水素ガスを含む不活性ガス雰囲気中で加熱溶融せしめ、TiとPt等の金属からなる超微粒子を生成し、更にこの超微粒子を大気中で熱処理することでPt等の金属またはその酸化物が均一に分散した複合微粒子を製造することが開示されている。また、特開平9-132432号公報には有機溶剤中にチタン化合物と銅化合物を溶解させ、この溶液を焼成することでアモルファス構造のコーティング膜を形成する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】光触媒の作用は、紫外線などが照射されることで、価電子帯にあった電子(e⁻)が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔(h⁺)が生じ、これら電子(e⁻)及び正孔(h⁺)が酸化還元反応等を促進すると考えられる。そして、貴金属の微粒子を担持することで、発生した電子と正孔の分離が促進され、光触媒活性が向上する。

【0005】一方、光触媒粒子には活性点が存在し、この活性点に貴金属等の微粒子が担持されることで、光触媒活性の向上が図れ、活性点以外の箇所に微粒子が担持されると却って光触媒活性を阻害する。しかしながら、従来方法にあっては、いずれも活性点のみを選定して貴金属等の微粒子を担持させることができない。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく本発明に係る光触媒作用を有する機能材は、請求項1にあっては、光触媒の表面に光触媒活性を助長する金属または金属化合物が担持された光触媒作用を有する機能材であって、前記金属または金属化合物は光触媒活性点またはその近傍に担持された構成とした。このような構成とすることで、光触媒活性の向上を図ることができる。尚、光触媒の形状としては、粒子状に限らず、板状、多孔体等任意である。

【0007】また、光触媒活性を助長する金属または金属化合物の全表面に対する占有面積が大きすぎると、光触媒活性点の光吸収効率が低下し光触媒活性が低下する。したがって、表面被覆率は5%以下、好ましくは

0.25%以上1%以下とすることが好ましい。

【0008】また、前記光触媒としては例えば、TiO₂、SrTiO₃、ZnO、SiC、GaP、CdS、CdSe、MoS₃のうちの少なくとも1種が挙げられ、前記金属または金属化合物としては例えば、Cu、Ag、Ni、Zn、Co、Fe、Pt、Pdまたはこれらの化合物のうちの少なくとも1種が挙げられる。

【0009】更に、光触媒作用を有する機能材としては、水酸基を化学吸着する性質を持つ化合物を添加してもよい。このようにすることで、親水性を長期にわたり発揮することが可能になる。このための添加成分としては、光触媒が有する湿潤熱と同等以上の湿潤熱を有する化合物、例えば、SiO₂、Al₂O₃、GeO₂、ThO₂、ZnO等が好ましい。

【0010】また、本発明に係る光触媒作用を有する機能材の製造方法は、光触媒粒子の懸濁溶液中に光触媒活性を助長する金属を金属塩溶液の形態で添加して混合し、この混合が終了した後に、混合溶液に紫外線を照射することで、光触媒粒子の光活性点上に電子を生じさせ、この電子によって光活性点若しくはその近傍に添加した金属またはその化合物を還元析出せしめる。金属塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の形態が考えられる。

【0011】また、本発明に係る光触媒作用を有する機能材の別の製造方法は、光触媒粒子の懸濁溶液中に光触媒活性を助長する金属を金属塩溶液の形態で添加して混合しつつ紫外線を照射することで、光触媒粒子の光活性点上に電子を生じさせ、この電子によって光活性点若しくはその近傍に添加した金属またはその化合物を還元析出せしめる。

【0012】このように、光還元法を利用することで、光活性点若しくはその近傍のみに、貴金属等の微粒子を析出せしめることができる。

【0013】また、混合溶液に対する紫外線の照射エネルギー(照射時間×光源強度)としては、0.3J/cm²以上60J/cm²以下とするのが好ましい。この範囲を外れると、活性が低下する。

【0014】また、本発明に係る光触媒作用を有する複合機能材は、前記した機能材を、基材表面に設けた。機能材を基材表面に固定する手段としては、例えば無機化合物または有機化合物からなるバインダを用いる。バインダの使用態様としては、バインダを機能材と基材表面の間に介在せしめる他にバインダ中に機能材を混合分散してもよい。また基材としては、例えば、陶磁器製品やガラスが挙げられる。

【0015】更に、本発明に係る光触媒作用を有する複合機能材の製造方法は、先ず、前記した方法で機能材を製造し、この機能材を基材の表面に塗布した後、500℃以上900℃以下で加熱する。また、機能材を基材の表面に塗布する前に、基材表面にバインダを塗布してお

き、このバインダの表面に機能材を塗布するようにしてもよい。更に、バインダ中に機能材を混合分散し、このバインダを基材表面に塗布する場合には、バインダを基材表面に塗布した後、70～150℃で加熱する。

【0016】

【発明の実施の形態】（実施例1）石原産業製の酸化チタンゾル（STS-11：TiO₂濃度15%）に、塩化亜鉛、塩化鉄（Ⅱ）、塩化ニッケル、塩化銅、酢酸銅の0.5wt%水溶液を適量添加した。このとき、添加した金属の量は、添加した金属全てが析出したと仮定し、担持金属の酸化チタン粒子被覆率が約0.5%になるようにした。この後、上記の水溶液を水道水で希釈し、TiO₂濃度が0.75%になるように調整し、紫外線を40J/cm²だけ照射し、金属をTiO₂表面に担

持させた。そして、金属をTiO₂表面に担持した溶液を、釉薬が付与された焼成済タイル表面または無釉の焼成済タイル表面に長石や炭酸カリウム等からなるフリットをコーティングしたものの上に2.2×10⁻¹g/cm²だけ塗布し、880℃で焼き付けた。得られた試料の光触媒活性を、硝酸銀の呈色量と油分解性能により評価した。また、比較例として、金属を添加しないTiO₂単層の焼き付け膜と、金属を単に混合しただけ（光還元法による析出なし）の酸化チタンゾルの焼き付け膜を作製し、同様の評価をした。結果を以下の（表1）に示す。

【0017】

【表1】

	金属光還元担持系				金属単純混合系	単層
	Fe/TiO ₂	Sn/TiO ₂	Ni/TiO ₂	Cu/TiO ₂	TiO ₂ -Cu	TiO ₂
硝酸銀呈色による						
光触媒活性指標	5	4	3.8	4.2	1.5	1
抗菌力指標	1.8	1.8	1.7	1.8	1.4	1
油分解率(%)	65	55	70	70	35	30

評価方法

1. AgNO₃による

光触媒活性指標：1%のAgNO₃ aqを試験体に塗布し、紫外線ランプ（1.5mW/cm²）を300sec照射し、光還元による銀呈色度によって光活性を評価した。

2. 抗菌力指標

：酸化チタン単層の試験体の抗菌力を1として抗菌力を比較した。

3. 油分解率

：試験体に1mg/100cm²だけサラダ油を塗布し、1mW/cm²の紫外線を7日間照射した。油塗布前、油塗布直後、油塗布光照射後の光沢を測定し、下式により油分解率を求めた。

$$\text{油分解率} = \frac{(\text{光照射後光沢}) - (\text{油塗布直後光沢})}{(\text{油塗布前光沢}) - (\text{油塗布直後光沢})} \times 100$$

【0018】（表1）より、本発明方法によって得られた膜は、何れの金属を添加した場合であっても、TiO₂単層はもとより、Cu単純混合系の被膜より光触媒活性が高いことが分る。

【0019】（実施例2）光触媒活性に及ぼす担持金属量の効果を以下の実験で調べた。まず、（実施例1）と同様な方法で、酸化チタン粒子表面に酢酸銅を出発塩としてCuを担持せしめた。ただし、Cuの担持量は光触媒表面の被覆率で0～20%の範囲で変化させた。得られた試料の光触媒活性を、硝酸銀の呈色量と油分解性能により評価した。また、比較例として、添加金属量を一定とした単純混合型酸化チタン焼き付け膜を作製し、同様の評価を行った。結果を図1及び図2に示す。

【0020】図1及び図2から、被覆率が10%となる

ような過剰にCuを添加した場合には、硝酸銀の呈色量と油分解性能が大幅に低下し、特に被覆率が0.25～1%の範囲で硝酸銀の呈色量と油分解性能が良好で、この範囲を超えると、急激に硝酸銀の呈色量と油分解性能が劣化することが分る。

【0021】（実施例3）光触媒活性に及ぼす金属担持工程の紫外線の照射エネルギー量（照射時間×光源強度）の影響について実験した。まず、（実施例1）と同様な方法で、酸化チタン粒子表面に酢酸銅を出発塩としてCuを担持せしめた。ただし、金属担持のエネルギー量を0～120J/cm²で変化させた。結果を図3に示す。

【0022】図3から、照射エネルギーが80J/cm²となると却って光触媒活性が低下することが分る。そして、紫外線の照射エネルギー量としては、0.3J/cm²

$1 \sim 60 \text{ J/cm}^2$ が適当であることも分る。

【0023】（実施例4）金属を担持した光触媒粒子で基材表面に光触媒活性を付与する実験を行った。先ず、石原産業製の酸化チタンソル（STS-11： TiO_2 濃度15%）に、酢酸銅水溶液（0.5wt%）を添加した。尚、添加した金属の量は、添加した金属全てが析出したと仮定して、担持金属の酸化チタン粒子被覆率が約0.5%になるように調整した。この後、水道水で更に希釈して TiO_2 濃度が0.75%になるようにし、攪拌しながら紫外線を 40 J/cm^2 だけ照射し、 TiO_2 粒子表面にCuを担持させた。これを7mmのガラスビー

ズにディッピング法で塗布し、650℃で焼き付けて光触媒ビーズを作製した。上記の光触媒ビーズ（直径7mm）80gを、図4に示すように容器内に入れ、赤色染料（エオシンY：2ppm、200ml）の分解を行った。比較例として、金属を担持しない TiO_2 単層コーティングと金属の単純混合型のコーティングを施したガラスビーズについても同様の試験を行った。結果を以下の（表2）に示す。尚、（表2）における分解率は染料の色落ち具合を示す。

【0024】

【表2】

	Cu光還元担持 TiO_2 コーティング	Cu単純混合 TiO_2 コーティング	TiO_2 単層
分解率(%)	45	25	20

【0025】（表2）から、光還元法にてCuを析出して担持せしめた TiO_2 コーティングは赤色染料の分解において高い活性を示す。

【0026】（実施例5）先ず、（実施例1）と同様な方法で、酸化チタン粒子表面に酢酸銅を出発塩としてCuを担持せしめ、これにシリコーン樹脂（信越化学KP858）を混合した。そして、酸化チタンとシリコーン樹脂の固形分比を7：3とした後、エタノールにて総重量を3倍希釈してコーティング液とした。一方、基材はタイルを用い、スピンコーティング法（基板にコーティン

グ液を滴下した後基板を回転させ、遠心力にて拡散させて均一な被膜を形成する方法）によりコーティング液を塗布した後、150℃で30分程バインダを熱硬化させた。得られた試験体の光触媒活性を抗菌性に評価した。比較例については、Cu単純混合型の酸化チタンソル及び酸化チタン単味ソルを用い、上記したシリコーン樹脂バインダを用いて作製した。結果を以下の（表3）に示す。

【0027】

【表3】

	本発明	単純混合	TiO_2 単層
抗菌力指標	3	1.5	1

*抗菌力指標は酸化チタン単層の試験体の抗菌力を1として比較した。

【0028】（表3）からシリコーン樹脂に本発明に係る機能材を混合した場合でも、光触媒活性が向上することが分る。

【0029】（実施例6）実施例5と同様な方法で、Cuを担持した酸化チタン粒子とバインダとしてのシリコーン樹脂を含むコーティング液を調製した。一方基材は、予めシリコーン樹脂でコーティングしたアクリル板を用い、スピンコーティングにより、コーティング液を

塗布した後、80℃で30分程バインダを熱硬化させた。得られた試験体の光触媒活性を抗菌性により評価した。比較例については、Cu単純混合型の酸化チタンソル及び酸化チタン単味ソルを用い、上記したシリコーン樹脂バインダを用いて作製した。結果を以下の（表4）に示す。

【0030】

【表4】

	本発明	単純混合	TiO_2 単層
抗菌力指標	2.3	1.4	1

【0031】（表4）からも、（実施例5）と同様に、も、光触媒活性が向上することが分る。

シリコーン樹脂に本発明に係る機能材を混合した場合で 【0032】（実施例7）変色率について実験を行っ

た。ここで、変色率=変色色差/飽和変色色差である。まず、酸化チタン濃度が0.75%のゾルに酢酸銅を添加しながら紫外線を照射した。添加する銅量、紫外線照射が増えると、変色色差は増大したが、酢酸銅/酸化チタン=15%、紫外線照射時間48時間で変色は頭打ち(飽和)となった。この時の変色色差を飽和変色色差とする。次に、酸化チタン濃度が0.75%のゾルに銅の酸化チタン被覆率が0.5%になるように酢酸銅を添加して紫外線(0.8mW/cm²)を照射し、経時的に

金属被覆率(%)	0.001	0.01	0.1	0.5	5	7.5
変色率(ΔE)	8	16	22.3	56.4	84	100

【0034】 先ず、図5から照射時間が20時間を超えると、変色率はそれ以上大きくならないので、20時間以上紫外線を照射しても、無駄であることが分り、また(表5)から、金属被覆率が7.5%で変色率は100%に達してしまうので、これ以上金属被覆率を増やしても無駄であり、金属被覆率は5%以下で十分といえる。

【0035】(実施例8) 先ず、(実施例1)と同様な方法で、二酸化チタン表面に銀、銅を担持した粒子懸濁液を作製した。出発塩としては硝酸銀、酢酸銅を用いた。この粒子懸濁液に水酸基を吸着する性質のある添加成分として、SiO₂、Al₂O₃を添加した。SiO₂、Al

変色色差を求めた。そして、変色率を算出した結果を図5に示す。また、酸化チタン濃度が0.75%のゾルに、金属被覆率が0.1~7.5%になるように酢酸銅を添加し、紫外線(0.8mW/cm²)を18時間照射し、変色率と金属被覆率との関係を試験した。結果を以下の(表5)に示す。

【0033】

【表5】

、O₂は各々、日産化学社製シリカゾルスノーテックス、日産化学社製アルミナゾル520を用いた。懸濁液中の酸化チタンに対する金属の被覆率及びSiO₂、Al₂O₃の配合比を以下の(表6)に示すように調整し、タイル上に2.2×10⁻¹g/cm²だけ塗布し、800℃で焼き付けてサンプルをえた。このサンプルの酸化分解力を抗菌性指標と油分解率により、また親水性を接触角にて(表6)に合せて示す。

【0036】

【表6】

	金属/酸化チタン被覆率(%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /TiO ₂ 配合比	油分解率(%)	抗菌力指標	親水性(水の接触角)	
					明時	暗時
①TiO ₂	—	—	30	1	10	27
②Cu/TiO ₂	0.5	—	70	1.5	10	25
③Ag/TiO ₂	0.5	—	65	2.5	10	27
④TiO ₂ /Al ₂ O ₃ +SiO ₂	0.5	0.2/0.1/1	25	1	3	20
⑤Cu/TiO ₂ +Al ₂ O ₃ +SiO ₂	0.5	0.2/0.1/1	65	1.5	3	20
⑥Ag/TiO ₂ +Al ₂ O ₃ +SiO ₂	0.5	0.2/0.1/1	55	2.5	3	20
⑦Ag/Cu/TiO ₂ +Al ₂ O ₃ +SiO ₂	Ag:0.25 Cu:0.25	0.2/0.1/1	70	5.0	3	20

水接触角測定方法…明時は紫外線強度1.2mW/cm²12時間照射後測定、暗時は気乾状態の暗所にて12時間放置後測定

①: 酸化チタン単層コート品

②: 銅前担持酸化チタンコート品

③: 銀前担持酸化チタンコート品

④: アルミナ、シリカ添加酸化チタンコート品

⑤: アルミナ、シリカ添加銅前担持酸化チタンコート品

⑥: アルミナ、シリカ添加銀前担持酸化チタンコート品

⑦: アルミナ、シリカ添加銅、銀前担持酸化チタンコート品

【0037】(表6)より、SiO₂、Al₂O₃を添加した金属前担持コーティングは酸化チタン単層と比較し、酸化分解力のみでなく親水性も向上することが分る。また、銀、銅を複合化した前担持系では、酸化分解力の向上が各成分のみを担持した時の単純な和ではなく、それ以上の向上を示している。

【0038】SiO₂やAl₂O₃は光触媒である酸化チタンと同程度の湿潤熱を有する化合物である。湿潤熱は表面にOH基が存在している物質ではその表面のOH基を保持する特性を示す指標として捉えることができる。したがって、これらを添加することによって、酸化チタンが生成したOH基をより効果的且つ高密度で化学吸着し

て保持でき、超親水性を長期にわたり付与できる。酸化チタンの湿潤性はアナターゼ型の場合は $320 \sim 512 \times 10^{-1} \text{ J/m}^2$ 、ルチル型の場合は $293 \sim 645 \times 10^{-1} \text{ J/m}^2$ であることから、 $500 \times 10^{-1} \text{ J/m}^2$ 程度の湿潤熱を有する化合物であることが好ましい。この条件を満たす化合物として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 TiO_2 、 ZnO 等が挙げられる。

【0039】

【発明の効果】以上に説明した如く本発明に係る光触媒作用を有する機能材によれば、光触媒活性を助長する金属または金属化合物の微粒子が、光触媒活性点またはその近傍に担持されているので、光触媒活性の向上を図ることができる。

【0040】また、本発明に係る光触媒作用を有する機能材の製造方法によれば、光触媒粒子の懸濁溶液中に光触媒活性を助長する金属を金属塩溶液の形態で添加して混合し、この混合が終了した後に、若しくは混合しつ

つ、混合溶液に紫外線を照射するようにしたので、光活性点若しくはその近傍に添加した金属またはその化合物を還元析出せしめることができる。

【0041】更に、本発明に係る光触媒作用を有する複合機能材の製造方法によれば、前記の機能材を基材の表面に塗布した後、 500°C 以上 900°C 以下で加熱するだけで、複合機能材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Cuの被覆率と硝酸銀呈色値との関係を示すグラフ

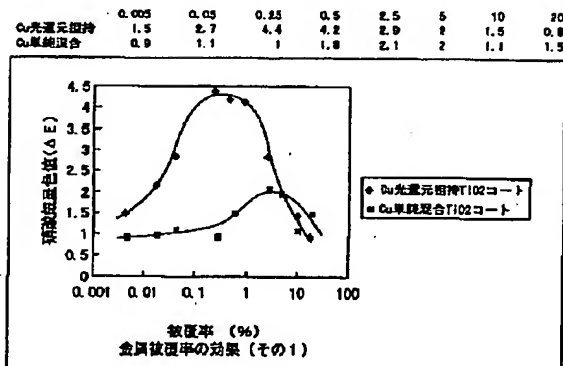
【図2】Cuの被覆率と油分解率との関係を示すグラフ

【図3】紫外線照射エネルギーと硝酸銀呈色値との関係を示すグラフ

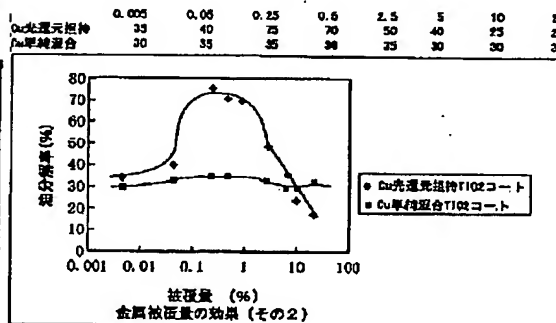
【図4】赤色染料（エオシンY）の分解実験装置の概略を示す図

【図5】紫外線の照射時間と変色率との関係を示すグラフ

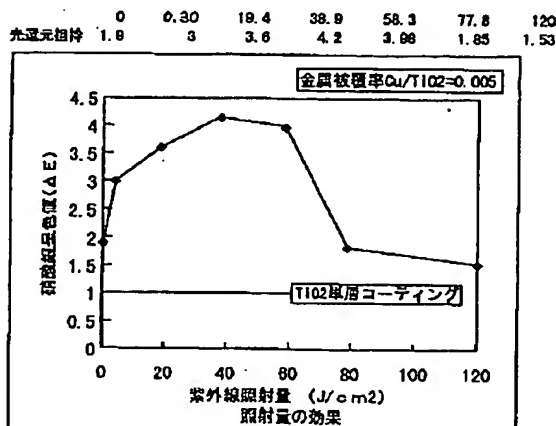
【図1】



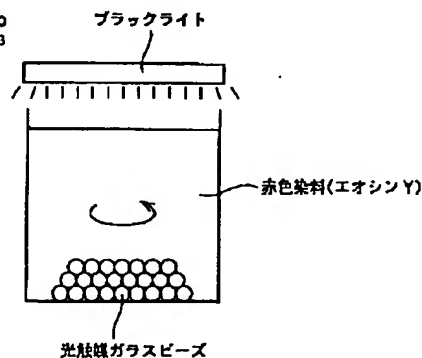
【図2】



【図3】



【図4】



【図 5】

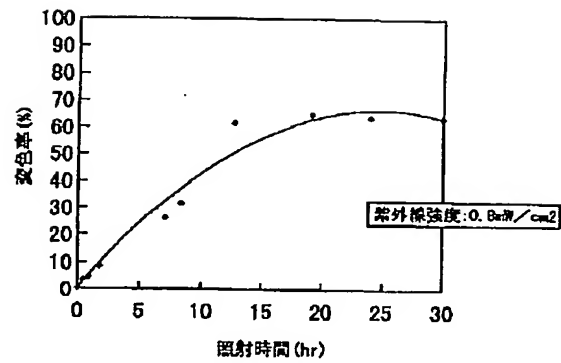


図1 変色率の経時変化

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
23/12			23/12	M
23/14			23/14	M
23/38			23/38	M
23/70			23/70	M
27/04			27/04	M
27/053			27/053	M
27/14			27/14	M
C04B 41/86			C04B 41/86	A